

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106911

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08J 5/18

(21)Application number : 11-285600

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1999

(72)Inventor : YAMASHITA YUKIHIKO

(54) POLYIMIDE-BASED RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide-based resin composition excellent in heat resistance, strength, toughness and modulus of elasticity and having a low coefficient of linear expansion.

SOLUTION: This polyamide-based resin composition comprises a combination of a polyimide-based resins (I) with (II) or a combination of a polyimide-based resins (III) with (IV). (I) a polyimide having a specific amine which may be substituted or a heterocyclic skeleton having one or more N atoms at the molecular terminal, (II) a polyimide-based resin having at least one or more carboxyl groups in the molecular skeleton, (III) a polyimide-based resin having at least one or more carboxyl groups at the molecular terminal and (IV) a polyimide having a specified amine which may be substituted or a heterocyclic skeleton having one or more N atoms in the molecular skeleton.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyimide system resin constituent which consists of the following polyimide system resin (I), combination with (II), or a polyimide system resin (III) and the combination of (IV).

(I) Polyimide system resin which has the heterocycle frame which has at least one or more N atoms chosen from the structure-expression B group shown in the amine or ** 2 which is chosen from the structure-expression A group shown in a molecule end at ** 1, and which may be replaced.

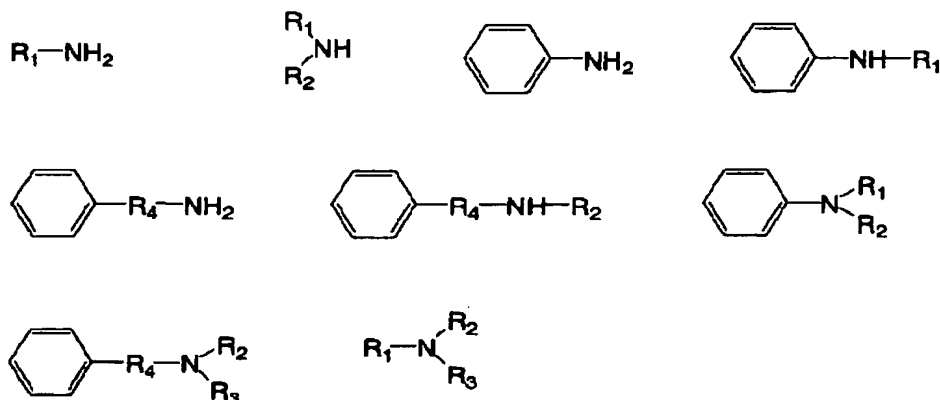
(II) Polyimide system resin which has at least one or more carboxyl groups in a molecule frame.

(III) The polyimide system resin which has at least one or more carboxyl groups at the molecule end.

(IV) Polyimide system resin which has the heterocycle frame which has at least one or more N atoms chosen from the amine or the aforementioned structure-expression B group which is chosen from the aforementioned structure-expression A group into a molecule frame, and which may be replaced.

[Formula 1]

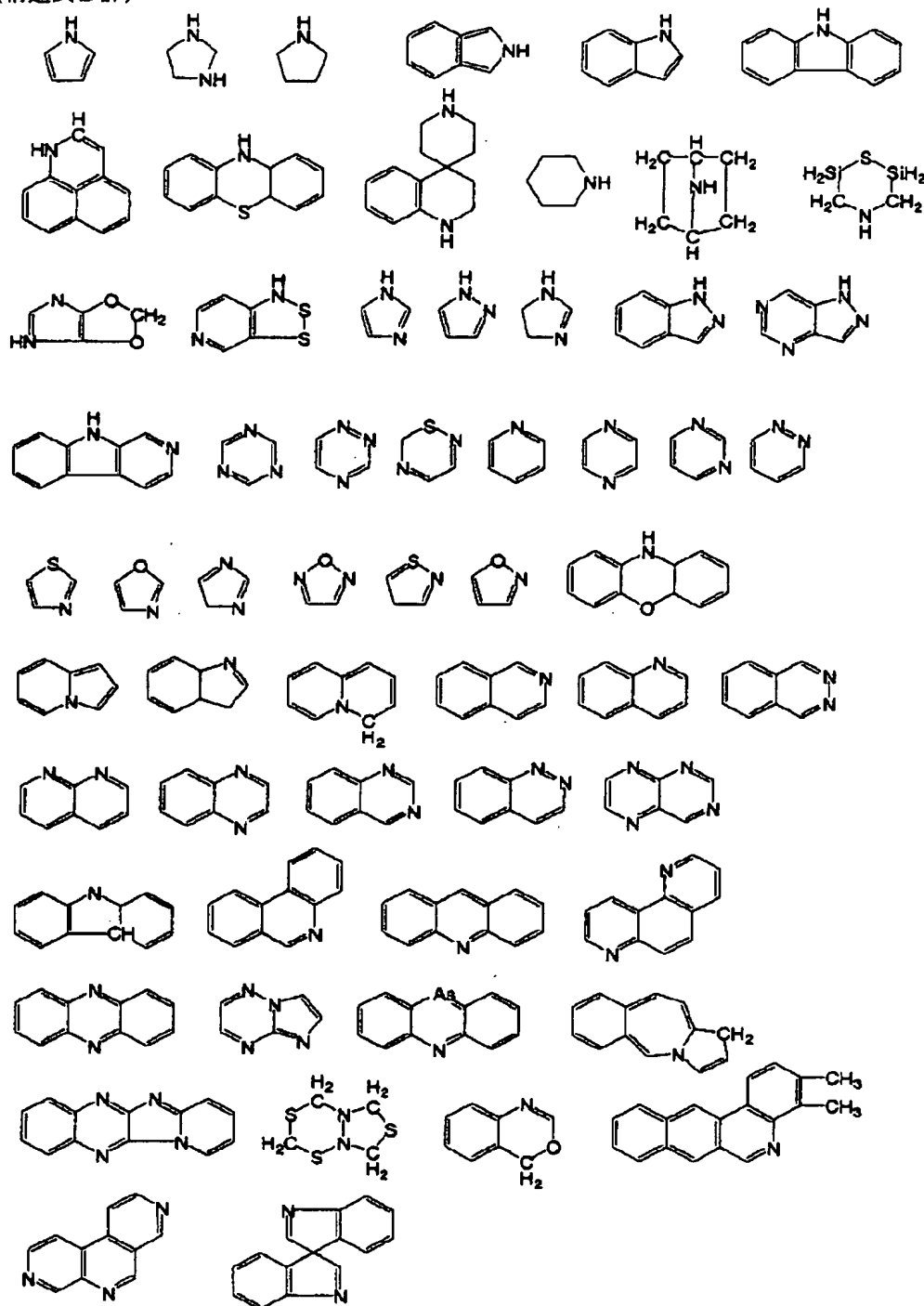
(構造式A群)



[— R1, R2, R3, and R4 show an aliphatic system hydrocarbon group among a formula, respectively]

[Formula 2]

(構造式B群)



[Claim 2] The polyimide system resin constituent according to claim 1 which consists of the aforementioned polyimide system resin (I) and combination of (II).

[Claim 3] The polyimide system resin constituent according to claim 1 which consists of the aforementioned polyimide system resin (III) and combination of (IV).

[Claim 4] the claims 1-3 to which the ratio converted into the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the amine or the aforementioned structure-expression B group which is chosen from the aforementioned structure-expression A group in a polyimide system resin constituent, and which may be replaced, and the molar quantity of a carboxyl group is characterized by being 1:0.1 to 1:10.0 -- a polyimide system resin constituent given in any or the 1st term

[Claim 5] The polyimide system resin constituent according to claim 1, 2, or 4 characterized by

being the polyimide system resin with which a polyimide system resin (II) consists of a diamino benzoic acid and pyromellitic dianhydride.

[Claim 6] The polyimide system resin constituent according to claim 1, 3, or 4 characterized by being the polyimide system resin with which a polyimide system resin (IV) consists of a diamino pyridine and pyromellitic dianhydride.

[Claim 7] The Plastic solid which becomes any 1 term of claims 1-6 from the polyimide system resin constituent of a publication.

[Claim 8] The Plastic solid according to claim 7 whose Plastic solid is a film.

[Claim 9] The Plastic solid according to claim 7 whose Plastic solid is a sheet.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the Plastic solid which used a polyimide system resin constituent and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyimide system resin has very high thermal resistance and the tough film performance, and is a industrial very useful material. After the method of processing a polyimide in the shape of a film carries out coating of the polyamide acid solution, it is common by heating by high temperature to form an imido ring.

[0003] Therefore, the material of the polyimide with which the solubility over a solvent and high thermal resistance are compatible is called for, and the method of raising the solubility to an organic solvent is learned by copolymerizing a monomer with the flexibility which introduced substituents, such as an alkyl, into the nucleus of the aromatic diamine to be used as a method of solving this. However, by this method, since a flexible component exists, there is a trouble that a glass transition temperature falls and the feature of a polyimide system resin will be lost. Furthermore, by this method, since the monomer is expensive, there is a problem to which a product price becomes high. Although a glass transition temperature can be sharply improved by copolymerizing an upright component about thermal resistance, it is very difficult to lose film organization potency, and for the trouble of that it is not bendable, intensity falling to arise, and to be compatible in both. Moreover, especially when using as a semiconductor related material, as compared with metals, such as silicon and copper, coefficient of linear expansion is large. Although copolymerizing an upright component is generally performed as a method of forming into low coefficient of linear expansion, film organization potency will be lost for the above-mentioned reason, and there is a trouble which becomes brittle.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is excellent in thermal resistance, intensity, toughness, and an elastic modulus, and aims at offering the Plastic solid which consists of a polyimide system resin constituent which has low coefficient of linear expansion, and this resin constituent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating examination wholeheartedly, by introducing hydrogen bond into a polyimide blend system, this invention person etc. finds out that those higher order structure and physical-properties control are possible, and came to complete this invention.

[0006] That is, this invention is as follows.

(1) The polyimide system resin constituent which consists of the following polyimide system resin (I), combination with (II), or a polyimide system resin (III) and the combination of (IV).

[0007] (I) Polyimide system resin which has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the structure-expression B group shown in the amine or ** 4 which is chosen from the structure-expression A group shown in a molecule end at ** 3, and which may be replaced.

[0008] (II) Polyimide system resin which has at least one or more carboxyl groups in a molecule skeleton.

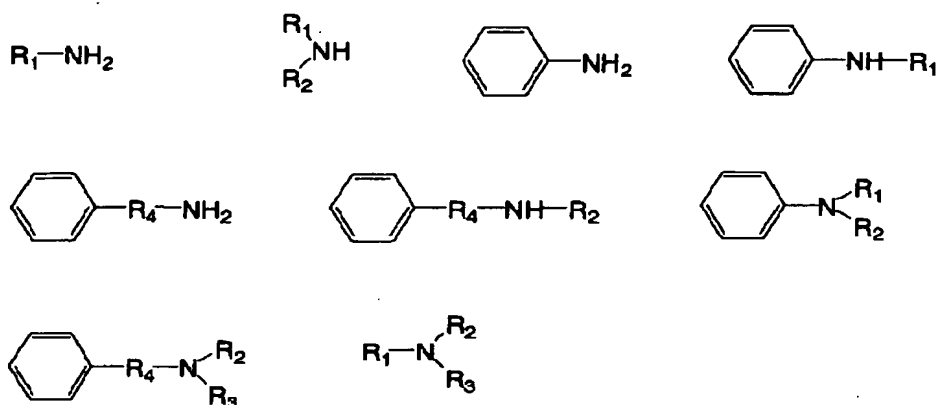
(III) The polyimide system resin which has at least one or more carboxyl groups at the molecule end.

[0009] (IV) Polyimide system resin which has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the amine or the above-mentioned structure-expression B group which is chosen from the above-mentioned structure-expression A group into a molecule skeleton, and which may be replaced.

[0010]

[Formula 3]

(構造式A群)

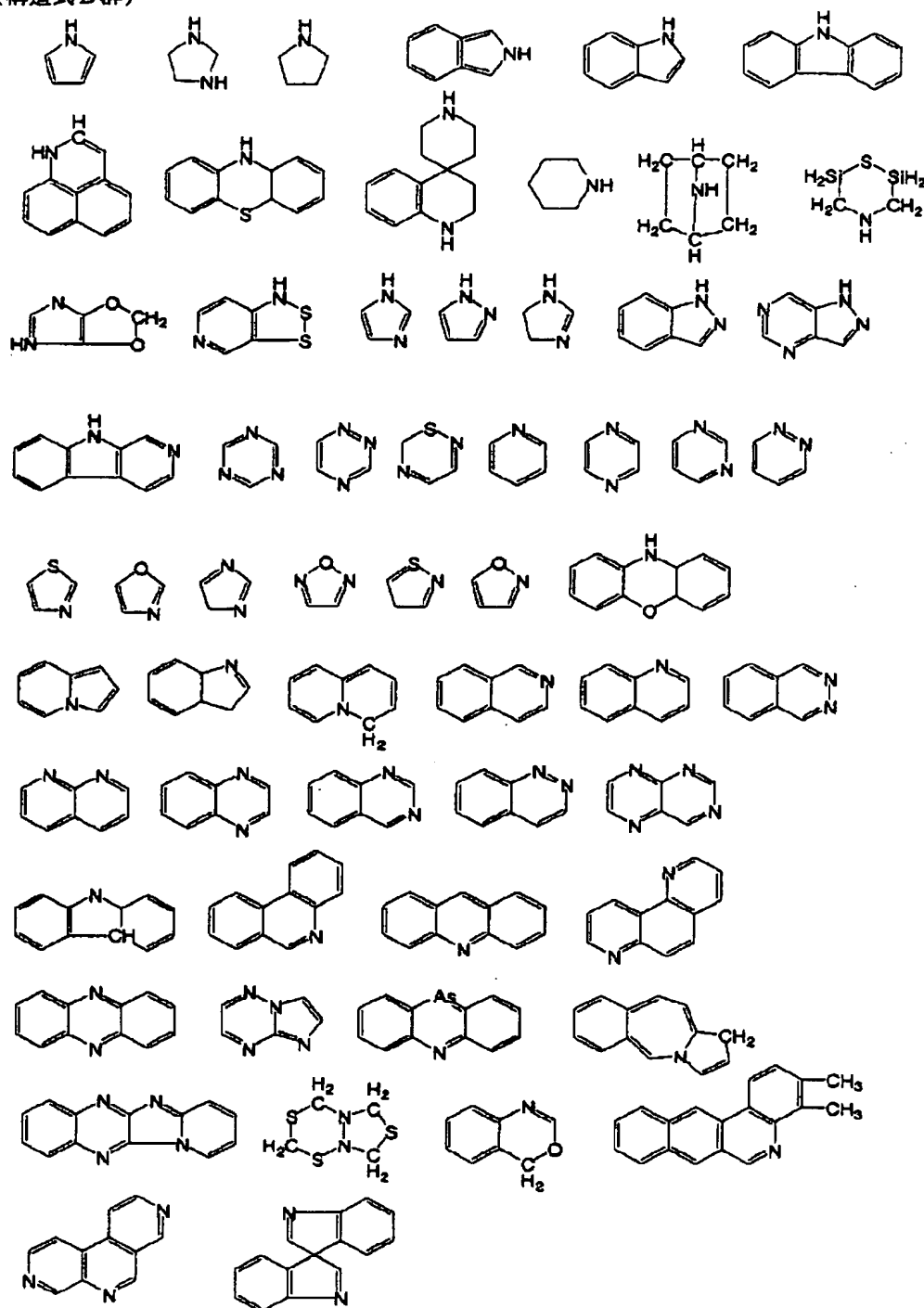


[0011] [-- R1, R2, R3, and R4 show an aliphatic system hydrocarbon group among a formula, respectively]

[0012]

[Formula 4]

(構造式B群)



[0013] (2) The polyimide system resin constituent given in (1) which consists of the above-mentioned polyimide system resin (I) and combination of (II).

(3) The polyimide system resin constituent given in (1) which consists of the above-mentioned polyimide system resin (III) and combination of (IV).

(4) a polyimide -- a system -- a resin -- a constituent -- inside -- the above -- a structure expression -- A -- a group -- from -- choosing -- having -- replacing -- having -- **** -- an amine -- or -- the above -- a structure expression -- B -- a group -- from -- choosing -- having -- at least -- one -- a ** -- more than -- N -- an atom -- having -- a heterocycle -- a skeleton -- a carboxyl group -- molar quantity -- having converted -- a ratio -- 1:0 -- . -- one

(5) The polyimide system resin constituent of (1), (2), or (4) publications which are characterized

by being the polyimide system resin with which a polyimide system resin (II) consists of a diamino benzoic acid and pyromellitic dianhydride.

(6) The polyimide system resin constituent of (1), (3), or (4) publications which are characterized by being the polyimide system resin with which a polyimide system resin (IV) consists of a diamino pyridine and pyromellitic dianhydride.

(7) Plastic solid which consists of a polyimide system resin constituent of any one publication of (1) - (6).

(8) The Plastic solid given in (7) a given Plastic solid is a film.

(9) The Plastic solid given in (7) a given Plastic solid is a sheet.

[0014]

[Embodiments of the Invention] Below, this invention is explained more at a detail.

The polyimide system (resin i) polyimide system resin used with the polyimide system resin constituent of <1> this invention (I)

In this invention, the polyimide system resin (I) has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the amine (henceforth a "substitution amine") or the above-mentioned structure-expression B group which may serve as a proton receptiveness functional group at a molecule end, which is chosen from the above-mentioned structure-expression A group, and which may be replaced.

[0015] After it carries out a specified quantity reaction by the well-known method and a polyimide system resin (I) makes a polyimide the acid component and diamine component which are usually used for manufacture of a polyimide system resin, The acid component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, Or it can obtain by processing like the usual condensation polymerization of the amine component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group. To or the thing which was made to carry out the specified quantity reaction of the acid component and diamine component which are usually used for manufacture of a polyimide system resin by the well-known method, and was used as the polyamide acid The acid component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, Or it processes of the amine component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, and an imide-ized reaction is performed, and it is good also as a polyimide system resin (I).

[0016] That what is necessary is just what is usually used for manufacture of a polyimide system resin as an acid component, although a 4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydride, 3 and 4, 3', 4'-benzophenone tetracarboxylic acid anhydride etc. can be used, they are not a pyromellitic acid anhydride, 3 and 4, 3', and the thing restricted to these. Moreover, these can also be used independently and can also use two or more sorts together. That what is necessary is just what is usually used for manufacture of a polyimide system resin as a diamine component For example, ortho diaminobenzene, meta diaminobenzene, para diaminobenzene, Methyl-para diaminobenzene, 2-methyl-meta diaminobenzene, 4-methyl-meta diaminobenzene, methyl-para diaminobenzene, A 2, 3, 5, 6-tetramethyl-para diaminobenzene, 4, and 4'-diamino biphenyl, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl, 3, 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl, A diamino triphenyl, 1, 5-diamino naphthalene, a diamino fluorene, 3-methyl -4, 4'-dimethyl diphenylmethane, 2, and 2-screw (4 and 4'-screw amino phenoxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4 and 4'-screw amino phenoxyphenyl) fluoro propane, A - amino phenoxy biphenyl, and 4 and 4' 4, 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl-ether, and 4 and 4' 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone, 3, a - amino phenoxy biphenyl, and 4' 3, 4'-diamino diphenylmethane, Although alkyl diamines, such as - diaminodiphenyl thioether, and 3, - diamino diphenyl-ether, and 4' 3, 4'-diaminodiphenyl-sulfone, 4, and 4' 3, 4'-diaminodiphenyl thioether, ethylenediamine, and propanediamine, etc. can be used It is not restricted to these. Moreover, these can also be used independently and can also use two or more sorts together.

[0017] Although especially the amine that may be replaced is not restricted, the amine chosen from a structure-expression A group is mentioned, and R1, R2, R3, R4, and a phenyl group are mentioned as a substituent. It is the univalent aliphatic system hydrocarbon group which may differ even if R1, R2, and R3 in a formula are the same, the alkyl group of C1-C8, the alkenyl machine of C2-C8, and the alkynyl group of C2-C8 are mentioned, and these may have substituents, such as a phenyl group, a benzyl, and an alkyl ether machine. An aliphatic system hydrocarbon group divalent [, such as an alkylene machine of C1-C8 and an alkenylene group of C2-C8,] in R4 is mentioned.

[0018] As such a substitution amine, specifically A monomethylamine, an ethylamine, Aliphatic system amines, such as propylamine, a butylamine, and a cyclohexylamine, Aromatic system amines, such as phenylamine and a benzylamine, ethane (aminophenyl), Ethylene, an ethyne (aminophenyl), ethane (amino benzyl), (Aminophenyl) Aliphatic substitution aromatic system amines, such as ethylene and an ethyne (amino benzyl), (Amino benzyl) Aromatic substitution aliphatic system amines, such as an amine, an amine (phenoxy ethyl), and an amine (benzyl ethyl), (Phenylethyl) A dimethylamine, a diethylamine, a dipropyl amine, a dibutyl amine, Aliphatic secondary amine, such as a dicyclohexylamine, a diphenylamine, Aromatic secondary amine, such as dibenzylamine, a methylphenyl amine, Ethyl phenylamine, propyl phenylamine, a buthylphenyl amine, etc. A trimethylamine, a triethylamine, tripropylamine, tributylamine, Aromatic substitution aliphatic system amines, such as fatty amines, such as a tricyclo hexylamine and a dimethyl ethylamine, dimethyl phenylamine, diethyl phenylamine, dipropyl phenylamine, and dibutyl phenylamine, etc. are mentioned.

[0019] Moreover, if the basic skeleton which has the above-mentioned heterocycle is a heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms, although it will not be restricted especially, the atomic group which has the basic skeleton chosen from a structure-expression B group is mentioned. Specifically An imidazole, a pyrazole, an iso thiazole, an isoxazole, A pyridine, a pyrazine, a pyrimidine, an ISODO lysine, 3H-Indore, 1H-indazole, a pudding, a 4H-kino lysine, a quinoline, a phthalazine, A NAFUCHI lysine, a quinoxaline, quinazoline, cinnoline, a pteridine, A 4aH(s)-carbazole, beta-carboline, phenanthridine, an acridine, Peri MIJIN, a phenanthroline, a phenazine, a FENARU sardine, furazan, A bends [h] isoquinoline, a 7H-pyrazino [2 and 3-c] carbazole, 5H-[2 and 3-pyrid d] O-oxazine, a 1H-pyrazolo [4 and 3-d] oxazole, 4H-imidazolo [4 and 5-d] IMIAZORU, a SERENAZORO [5 and 4-f] benzothiazole, A pyrazino [2 and 3-d] pyridazine, an imidazolo [2 and 1-b] thiazole, FURO [3 and 4-c] cinnoline, a 4H-pyrid [2 and 3-c] carbazole, 4H [1, 3] OKISACHIORO [5 and 4-b] pyrrole, imidazolo [1 and 2-b], and [1, 2, 4] triazine, a pyrid [1', 2':1, 2] imidazolo [4, and 5-b] quinoxaline, 4H-JIOKISORO [1 and 3] [4 and 5-d] imidazole, etc. are mentioned.

[0020] Although the compound which has an acid-anhydride machine in a part of structure of the basic skeleton chosen from for example, the above-mentioned structure-expression A group or the above-mentioned structure-expression B group can be used for the acid component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group These use the catalyst of ultraviolet radiation or iron for the method usually learned in the compound which has the suitable heterocycle chosen from the suitable substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, using what marketed, for example, these, and compound a bromine compound. After adding a sodium cyanide to this and changing a bromine into a cyano group, by understanding an added water part under acid catalysts, such as a sulfuric acid, it can change into a carboxyl group and can obtain by carrying out the ring closure of this with dehydrating agents, such as an acetic anhydride, further.

[0021] Although independent or the thing which has two or more basic skeletons which can also use two or more sorts together, and are chosen as one acid component from the above-mentioned structure-expression A group or the above-mentioned structure-expression B group can also be used, they are not these things restricted to these.

[0022] Although the compound which has an amino group can be used for a part of structure chosen from the above-mentioned structure-expression A group or the above-mentioned

structure-expression B group, for example as an amine component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group. These use the catalyst of ultraviolet radiation or iron for the method usually learned in the compound which has the suitable heterocycle chosen from the suitable substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, using what marketed, for example, this, and compound a bromine compound. After adding ammonia to this and compounding a bromination ammonium compound, it can obtain by desorbing a hydrogen bromide with alkali, such as a sodium hydroxide.

[0023] Although independent or the thing which has two or more basic skeletons which can also use two or more sorts together, and are chosen as one amine component from the above-mentioned structure-expression A group or the above-mentioned structure-expression B group can also be used, they are not these things restricted to these.

[0024] [whether it considers as a polyimide (I) precursor by processing of the above-mentioned amine component or acid component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen as the polyamide acid obtained by the usual method from the above-mentioned structure-expression A group, and] Or although considered as a polyimide system resin (I) by processing a polyamide acid of the above-mentioned amine component or an acid component to the polyimide which imide-ization-reacted **** which processes of the above-mentioned amine component which has a heterocycle skeleton when the end of a polyamide acid or a polyimide is a carboxyl group, and is processed of the above-mentioned acid component which has a heterocycle skeleton when a molecule end is an amino group is good.

[0025] As amount of the amine component used in order to introduce the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen as a molecule end from a structure-expression A group, or the acid component used, 5-50-mol % is desirable to a polyimide precursor or a polyimide.

(ii) Polyimide system resin (III)

In this invention, the polyimide system resin (III) has at least one or more carboxyl groups at the molecule end. After carrying out the specified quantity reaction of the acid component and diamine component which are usually used for manufacture of a polyimide system resin by the well-known method and considering as a polyamide acid, of the acid component which has the amine component or carboxyl group which has at least one or more carboxyl groups. After processing like the usual condensation polymerization, performing imide-ization, or imide-izing a polyamide acid and considering as a polyimide, of the acid component which has the amine component or carboxyl group which has at least one or more carboxyl groups. It can obtain by processing like the usual condensation polymerization.

[0026] What was illustrated above (i), respectively can be used for an acid component and an amine component that what is necessary is just what is usually used for manufacture of a polyimide system resin. As an amine component which has a carboxyl group, although trimellitic anhydride, isophthalic-acid chloride, terephthalic-acid chloride, etc. can be used, it is not restricted to this, for example.

[0027] Amino acid, such as for example, o-aminobenzoic acid, m-aminobenzoic acid, p-aminobenzoic acid, an alanine, and a glycine, etc. can be used for the amine component which has a carboxyl group, and although independent or two sorts or more can be used together, they are not these things restricted to these.

[0028] [whether it considers as a polyimide (III) precursor by processing of the above-mentioned acid component which has the above-mentioned amine component or carboxyl group which has a carboxyl group in the polyamide acid obtained by the usual method, and] Or although considered as a polyimide system resin (III) by processing of the amine component or acid component which has the above-mentioned carboxyl group in the polyimide which imide-ization-reacted the polyamide acid. When it processes of the above-mentioned amine component which has a carboxyl group when there is an end of a polyamide acid or a polyimide by the carboxyl group and there is a molecule end by the amino group, **** processed of the above-

mentioned acid component which has a carboxyl group is good.

[0029] As amount of the amine component used in order to introduce a carboxyl group into a molecule end, or the acid component used, 0.05–20–mol % is desirable to a polyimide precursor or a polyimide.

(iii) Polyimide system resin (II)

In this invention, the polyimide system resin (II) has at least one or more carboxyl groups in the molecule skeleton.

[0030] It is the thing of the structure which the carboxyl group has mainly combined with the principal chain of a polyimide through direct or a substituent as having a carboxyl group in a molecule skeleton. A polyimide system resin (II) can be obtained by making the diamine component which the acid component which has at least one or more carboxyl groups, and the diamine component used for manufacture of the usual polyimide system resin are made to react, or has at least one or more carboxyl groups, and the acid component used for manufacture of the usual polyimide system resin react. Moreover, both an acid component and a diamine component may be components which have one or more carboxyl groups.

[0031] There is especially no limit that what is necessary is just the method usually used as the polycondensation reaction method. As an acid component which has at least one or more carboxyl groups, although trimellitic anhydride is mentioned, it is not restricted to this, for example.

[0032] As a diamine component which has a carboxyl group at least, 3, 4–diamino benzoic acid, 3, and 5–diamino benzoic acid etc. can be used, and although independent or two sorts or more can be used together, they are not these things restricted to these, for example.

[0033] What was illustrated above (i), respectively can be used for the acid component and diamine component which are used for manufacture of the usual polyimide system resin.

(iv) Polyimide system resin (IV)

In this invention, the polyimide system resin (IV) has one or more heterocycle skeletons which have at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group which may serve as a proton receptiveness functional group into a molecule skeleton, and which is chosen from the above–mentioned structure–expression A group.

[0034] It is the thing of the structure which the above–mentioned substitution amine or the above–mentioned heterocycle skeleton has mainly combined with the principal chain of a polyimide through direct or a substituent as having the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group chosen from the above–mentioned structure–expression A group into a molecule skeleton.

[0035] The acid component which has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group as which a polyimide system resin (IV) is chosen from the above–mentioned structure–expression A group, [whether the diamine component used for manufacture of the usual polyimide system resin is made to react, and] Or the diamine component which has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group chosen from the above–mentioned structure–expression A group, It can manufacture by making the acid component used for manufacture of the usual polyimide system resin react. Moreover, both an acid component and a diamine component may be the compounds which have the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group chosen from the above–mentioned structure–expression A group.

[0036] There is especially no limit that what is necessary is just the method usually used as the polycondensation reaction method. As an acid component which has the heterocycle skeleton which has at least one or more N atoms chosen from the substitution amine or the above–mentioned structure–expression B group chosen from the above–mentioned structure–expression A group For example, although the compound which has an acid–anhydride machine can be used for a part of structure of the basic skeleton chosen from the above–mentioned

structure-expression A group or the above-mentioned structure-expression B group. These use the catalyst of ultraviolet radiation or iron for the method usually learned in the compound which has the heterocycle chosen from the suitable substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, using what marketed, for example, these, and compound a bromine compound. After adding a sodium cyanide to this and changing a bromine into a cyano group, by understanding an added water part under acid catalysts, such as a sulfuric acid, it can change into a carboxyl group and can obtain by carrying out the ring closure of this with dehydrating agents, such as an acetic anhydride, further.

[0037] Although independent or the acid component which has two or more basic skeletons of the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group which can also use two or more sorts together, or is chosen from the above-mentioned structure-expression A group into one acid component may be used, they are not these things restricted to these.

[0038] Although the compound which has a diamino machine can be used for a part of structure of the basic skeleton chosen from the above-mentioned structure-expression A group or the above-mentioned structure-expression B group, for example as a diamine component which has the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group. These use the catalyst of ultraviolet radiation or iron for the method usually learned in the compound which has the suitable heterocycle chosen from the suitable substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group chosen from the above-mentioned structure-expression A group, using what marketed, for example, this, and compound a bromine compound. After adding ammonia to this and compounding a bromination ammonium compound, it can obtain by desorbing a hydrogen bromide with alkali, such as a sodium hydroxide.

[0039] Although independent or the diamine component which has two or more basic skeletons of the heterocycle skeleton chosen from the substitution amine or the above-mentioned structure-expression B group which can also use two or more sorts together, or is chosen from the above-mentioned structure-expression A group into one diamine may be used, they are not these things restricted to these.

[0040] What was illustrated above (i), respectively can be used for the acid component and diamine component which are used for manufacture of the usual polyimide system resin. The polyimide system resin constituent of the polyimide system resin constituent this invention of <2> this inventions consists of the above-mentioned polyimide system resin (I), combination with (II), or the above-mentioned polyimide system resin (III) and the combination of (IV).

[0041] One sort or two sorts or more of mixture chosen from the polyimide system resin (I) of the above-mentioned (i) publication can be used for the polyimide system resin (I) in this invention. It is similarly chosen out of a thing the above (iii), (ii), and given in (iv) about a polyimide system resin (II), (III), and (IV), respectively, and one sort or two sorts or more of mixture can be used for **.

[0042] As for the rate of a mole ratio of the above-mentioned substitution amine in the polyimide system resin constituent of this invention or a heterocycle frame, and a carboxyl group, it is desirable that it is 1:0.1 to 1:10.0, and it is more more desirable still that it is 1:0.5 to 1:3.0. It is 1:0.5 to 1:2.0 most preferably.

[0043] Although any of amount relation between the above-mentioned heterocycle frame and a carboxyl group may increase, there is an inclination for the ratio to be less than 0.1, or for the above-mentioned effect to be lost if 10.0 is exceeded.

[0044] Moreover, the above-mentioned polyimide system resin (II) used for the polyimide system resin constituent of this invention. Preferably, although the polyimide using pyromellitic dianhydride, a biphenyl tetracarboxylic acid anhydride, and a benzophenone tetracarboxylic acid anhydride as an acid component etc. is mentioned using 3, 4-diamino benzoic acid, 3, and 5-diamino benzoic acid as a diamine component. They are the diamino benzoic acid which is the diamine which has a carboxyl group as a diamine component most preferably, and a polyimide using pyromellitic dianhydride as an acid component.

[0045] Moreover, preferably, the above-mentioned polyimide system resins (IV) are the diamino pyridine which is the diamine which has a heterocycle frame, and a polyimide using pyromellitic dianhydride as an acid component as a diamine component, although the polyimide using pyromellitic dianhydride and biphenyl tetracarboxylic acid as an acid component etc. is mentioned using a diamino pyridine and a diamino pyrimidine as a diamine component.

[0046] This is because it is desirable that a polyimide system resin (II) or the structure of (IV) is upright as much as possible.

Although the polyimide system resin constituent of the manufacture method this invention of the polyimide system resin constituent of <3> this inventions can be manufactured by mixing the above-mentioned polyimide system resin (I) and (II), or mixing the above-mentioned polyimide system resin (III) and (IV) There is especially no limit in a mixed method, and it can be attained to it by carrying out specified quantity mixture of each resin, and dissolving into the solvent shown below.

[0047] In addition, the polyimide system resin constituent of this invention may imide-ization-react, after mixing the above-mentioned polyimide system resin and mixing in the state of the polyamide acid which is the precursor of the above-mentioned polyimide system resin, in case the above-mentioned polyimide system resin is mixed.

[0048] If the two above-mentioned sorts of polyimide components dissolve uniformly the amount of solvents used for mixture, although there will be especially no limit, 2 - 80 % of the weight has the two above-mentioned sorts of desirable amounts of polyimides to a solvent.

[0049] The above-mentioned solution can be cast into tops, such as a glass plate, and a solvent can be obtained by carrying out heating removal using a hot plate or a thermostat. Although it changes as the heating temperature and heating time for solvent removal also with solvents to be used, heating temperature is 50-250 degrees C, and 2 - 24 hours is mentioned as heating time.

[0050] Moreover, when imide-ization-reacting after mixing in the state of the polyamide acid which is the precursor of the above-mentioned polyimide system resin, it can carry out by using a hot plate or a thermostat, heating at 150-350 degrees C for 1 to 12 hours, and performing imide-ization after solvent distilling off.

[0051] In this invention, as a solvent which can be used at the time of manufacture of a resin N and N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl acetamide, N and N-dimethyl methoxy acetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, N-methyl caprolactam, 1, 2-dimethoxyethane, the screw (2-methoxy ethyl) ether, 1, 2-screw (2-methoxyethoxy) ethane, the screw (2-(2-methoxyethoxy) ethyl) ether, Although a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxane, 1, 4-dioxane, a pyridine, picoline, dimethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, a tetramethylurea, hexamethylphosphoramide, etc. can be mentioned You may use together not the things restricted to these but independent [these], or two sorts or more.

[0052] Moreover, it can add to the grade which does not spoil the purpose of invention of thermosetting resin, a filler, etc. to the polyimide system resin constituent in this invention. As thermosetting resin, phenol resin, an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, etc. can be mentioned. As a filler, quartzite powder, molybdenum disulfide, a fluoro-resin, a carbon fiber, A glass fiber, carbonization KEISO fiber, a potassium-titanate whisker, aromatic polyaramide fiber, An alumina fiber, a boric-acid aluminum whisker, a carbon whisker, A metal fiber, a ceramic fiber, an antimony trioxide, a magnesium carbonate, A calcium carbonate, clay, a mica, a silica, a barium sulfate, a meta-calcium silicate, Iron powder, zinc powder, an aluminium powder, copper powder, the poly benzimidazole resin, silicone resin, a glass bead, talc, diatomaceous earth, an alumina, a milt balloon, a hydration alumina, various metallic oxides, a coloring agent, a release agent, various stabilizers, various plasticizers, etc. can be mentioned.

The Plastic solid of the Plastic-solid this invention which consists of a polyimide system resin constituent of <4> this inventions consists of the above-mentioned polyimide system resin constituent. Specifically as a Plastic solid, a film, a sheet, etc. are mentioned. In this invention, a film means a sheet-like Plastic solid with a thickness of less than 0.1mm, and a sheet means a sheet-like Plastic solid with a thickness of about 0.1-2mm.

[0053] Since the polyimide system resin constituent of this invention is excellent in thermal

resistance, intensity, toughness, and the elastic modulus, the application to the semiconductor related material with which can be satisfied of low coefficient of linear expansion or a paint, a photopolymer, adhesives, biomedical materials, a solid fuel binder, a 2:00 cell solid electrolyte binder, etc. is possible for it.

[0054]

[Example] Hereafter, this invention is explained still more concretely using an example. In addition, an example does not illustrate the concrete mode of this invention and the range of this invention is not limited to these.

[0055] In addition, the appraisal method used in the example is as follows.

1) The GPC measurement which used NMP (0.05M LiBr content) for the determination-of-molecular-weight eluate estimated. a column -- the Hitachi Chemical Co., Ltd. make -- in series, two GL-S300M-5 were connected, they were used, and it detected using UV/VIS detector 875made from JASCO-UV To the computer, polystyrene conversion estimated molecular weight using Hitachi D-2520 GPC Integrater.

2) Glass transition temperature (Tg)

The Iwamoto factory dynamic viscoelasticity spectrometer and the VES-F type were used. In the sample, the test piece with a width of face [of 4mm] and a length of 20mm was cut down using the film with a thickness of 50 micrometers - 100 micrometers obtained by the cast method from a NMP solution, and it used for measurement. It carried out with 3 degrees C of programming rates, min, 10mm of distance between chucks, the frequency of 10Hz, and the variation rate of 2 micrometers, having applied it to 30 degrees C - 300 degrees C, and tandelta set to Tg temperature which showed the peak top.

3) It measured using AGS[by tractive-characteristics Shimadzu]-1000G autograph. The created polyimide film was cut with a width of face of 10mm in the shape of a strip of paper, 20mm of distance between initial chucks and tension speed 1.0 mm/min performed the tensile test at 25 degrees C using this test piece, and tensile strength and the tension elastic modulus were computed.

4) Product made from a coefficient-of-linear-expansion SEIKO electron It measured using SSC/5200. The heating rate was performed by 5 degrees C/min. Measurement temperature was measured in 100-200 degrees C.

[0056]

[Example 1] Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <1> polyimide (I) precursor, and 4 and 4'-screw amino FENINOKISHI biphenyl 11.05g (30.0mmol) and 300g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, to 0--5 degree C, after cooling, it added at a stretch with the solid-state, and 3, 3', and 4 and 9.29g (31.57mmol) of 4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydrides were agitated under the ice bath. It heated to 60 degrees C after 30 minutes, and it stirred for 2 hours, with this temperature maintained. Then, the solution which dissolved 4-aminopyridine 0.15g (1.6mmol) in 20g of N-methyl-2-pyrrolidones was added. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0057] This solution was gradually added in 3000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 3000g of distilled water. After repeating this washing twice and the 1000g methanol washed twice at the room temperature, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (I) precursor was compounded.

Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <2> polyimide (II) precursor, and 3, 5.33g (35.0mmol) of 5-diamino benzoic acids, and 200g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, 7.25g (33.25mmol) of PIROMETTO acid anhydrides was added at a stretch after cooling to 0--5 degree C with the solid-state, and it agitated under the ice bath. It stirred after 30 minutes for 2 hours, heating to 60 degrees C and maintaining this temperature. Then, 0.26g (1.75mmol) of phthalic anhydride was added with the solid-state. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2

hours, it cooled to the room temperature. This solution was gradually added in 2000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 2000g of distilled water. After washing twice, stirring at 80 degrees C with 500g distilled water after repeating this washing twice, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (II) precursor was compounded.

3.0g of production polyimide (I) precursors of <3> polyimide system resin constituent and 0.015g of polyimide (II) precursors were ****(ed), 50g of N-methyl-2-pyrrolidones was added, and the uniform solution was prepared. This solution was uniformly applied on the glass plate, and was heated at about 120 degrees C on the hot plate for 1 hour. It heated in the 250-degree C thermostat after checking that the solvent has removed mostly for 5 hours, and the imide-ized reaction was performed. Then, it heated at 350 degrees C succeedingly for 1 hour, and the film which consists of the target polyimide system resin constituent was produced.

[0058] The physical properties of the obtained film are shown in Table 1.

[0059]

[Table 1]

		実施例 1		実施例 2	
		ポリイミド (I)	ポリイミド (II)	ポリイミド (III)	ポリイミド (IV)
	単位	前駆体	前駆体	前駆体	前駆体
混合量	重量%	99.5	0.5	99.5	0.5
分子量	g/mol	92000	12000	92000	13000
ヘテロ環/カルボキシル基比率	—	1.0		1.0	
ガラス転移温度	℃	315		312	
引張り強度	MPa	142		144	
引張り弾性率	MPa	2510		2530	
線膨張係数	×10 ⁻⁵ /℃	2.78		2.88	

[0060]

[Example 2] Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <1> polyimide (III) precursor, and 4 and 4'-screw amino FENINOKISHI biphenyl 11.05g (30.0mmol) and 300g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, to 0--5 degree C, after cooling, it added at a stretch with the solid-state, and 3, 3', and 4 and 8.38g (28.5mmol) of 4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydrides were agitated under the ice bath. It heated to 60 degrees C after 30 minutes, and it stirred for 2 hours, with this temperature maintained. Then, trimellitic anhydride The solution which dissolved 0.19g (1.0mmol) in 20g of N-methyl-2-pyrrolidones was added. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0061] This solution was gradually added in 3000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 3000g of distilled water. After repeating this washing twice and the 1000g methanol washed twice at the room temperature, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure,

and the target polyimide (III) precursor was compounded.

Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <2> polyimide (IV) precursor, and 3 and 6-diamino pyridine 3.82g (35.0mmol) and 200g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, 7.25g (33.25mmol) of PIROMETTO acid anhydrides was added at a stretch after cooling to 0—5 degree C with the solid-state, and it agitated under the ice bath. It stirred after 30 minutes for 2 hours, heating to 60 degrees C and maintaining this temperature. Then, 0.26g (1.75mmol) of phthalic anhydride was added with the solid-state. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0062] This solution was gradually added in 2000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 2000g of distilled water. After washing twice, stirring at 80 degrees C with 500g distilled water after repeating this washing twice, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (IV) precursor was compounded.

3.0g of production polyimide (III) precursors of <3> polyimide system resin constituent, and 0.015g of polyimide (IV) precursors -- ****(ing) -- 50g of N-methyl-2-pyrrolidones -- in addition, the uniform solution was prepared This solution was uniformly applied on the glass plate, and was heated at about 120 degrees C on the hot plate for 1 hour. It heated in the 250-degree C thermostat after checking that the solvent has removed mostly for 5 hours, and the imide-ized reaction was performed. Then, it heated at 350 degrees C succeedingly for 1 hour, and the film which consists of the target polyimide system resin constituent was produced.

[0063] The physical properties of the obtained film are shown in Table 1.

[0064]

[The example 1 of comparison] Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <1> polyimide (I) precursor, and 4 and 4'-screw amino FENINOKISHI biphenyl 11.05g (30.0mmol) and 300g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, to 0—5 degree C, after cooling, it added at a stretch with the solid-state, and 3, 3', and 4 and 9.29g (31.57mmol) of 4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydrides were agitated under the ice bath. It heated to 60 degrees C after 30 minutes, and it stirred for 2 hours, with this temperature maintained. Then, the solution which dissolved 4-aminopyridine 0.15g (1.6mmol) in 20g of N-methyl-2-pyrrolidones was added. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0065] This solution was gradually added in 3000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 3000g of distilled water. After repeating this washing twice and the 1000g methanol washed twice at the room temperature, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (I) precursor was compounded.

Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <2> polyimide precursor, and 3 and 5-diaminobenzene 3.78g (35.0mmol) and 200g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, 7.25g (33.25mmol) of PIROMETTO acid anhydrides was added at a stretch after cooling to 0—5 degree C with the solid-state, and it agitated under the ice bath. It stirred after 30 minutes for 2 hours, heating to 60 degrees C and maintaining this temperature. Then, 0.26g (1.75mmol) of phthalic anhydride was added with the solid-state. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0066] This solution was gradually added in 2000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 2000g of distilled water. After washing twice, stirring at 80 degrees C with 500g distilled water after repeating this washing twice, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide precursor was compounded.

3.0g of production polyimide (I) precursors and 0.015g of polyimide precursors of <3> polyimide

system resin constituent were ****(ed), 50g of N-methyl-2-pyrrolidones was added, and the uniform solution was prepared. This solution was uniformly applied on the glass plate, and was heated at about 120 degrees C on the hot plate for 1 hour. It heated in the 250-degree C thermostat after checking that the solvent has removed mostly for 5 hours, and the imide-ized reaction was performed. Then, it heated at 350 degrees C succeedingly for 1 hour, and the film which consists of a polyimide system resin constituent was produced.

[0067] The physical properties of the obtained film are shown in Table 2.

[0068]

[Table 2]

		比較例 1		比較例 2	
		ポリイミド(I) 前駆体	ポリイミド 前駆体	ポリイミド 前駆体	ポリイミド(II) 前駆体
単位					
混合量	重量%	99.5	0.5	99.5	0.5
分子量	g/mol	92000	12000	92000	13000
ベンゾ環/加ホ	—	∞		0	
キラル基比率					
ガラス転移温度	°C	286		285	
引張り強度	MPa	111		110	
引張り弾性率	MPa	1850		1870	
線膨張係数	×10 ⁻⁴ /°C	5.12		5.05	

[0069]

[The example 2 of comparison] Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <1> polyimide precursor, and 4 and 4'-screw amino FENINOKISHI biphenyl 11.05g (30.0mmol) and 300g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, to 0—5 degree C, after cooling, it added at a stretch with the solid-state, and 3, 3', and 4 and 9.29g (31.57mmol) of 4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydrides were agitated under the ice bath. It heated to 60 degrees C after 30 minutes, and it stirred for 2 hours, with this temperature maintained. Then, the solution which dissolved aniline 0.13g (1.6mmol) in 20g of N-methyl-2-pyrrolidones was added. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0070] This solution was gradually added in 3000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 3000g of distilled water. After repeating this washing twice and the 1000g methanol washed twice at the room temperature, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (I) precursor was compounded.

Dimroth, the nitrogen introduction official, and the impeller were attached in 500ml separable three necked flask of composition of <2> polyimide (II) precursor, and 3, 5.33g (35.0mmol) of 5-diamino benzoic acids, and 200g of N-methyl-2-pyrrolidones were added to this, and it dissolved in it uniformly. The ice bath of the flask was carried out, 7.25g (33.25mmol) of PIROMETTO acid anhydrides was added at a stretch after cooling to 0—5 degree C with the solid-state, and it agitated under the ice bath. It stirred after 30 minutes for 2 hours, heating to 60 degrees C and maintaining this temperature. Then, 0.26g (1.75mmol) of phthalic anhydride was added with the solid-state. After checking having dissolved uniformly, and after stirring at 60 degrees C for 2 hours, it cooled to the room temperature.

[0071] This solution was gradually added in 2000g distilled water, the solid-state was deposited, and it carried out the ** exception. It washed newly adding and stirring 2000g of distilled water. After washing twice, stirring at 80 degrees C with 500g distilled water after repeating this washing twice, the solid-state was carried out the ** exception, it dried under reduced pressure, and the target polyimide (II) precursor was compounded.

3.0g of production polyimide precursors of <3> polyimide system resin constituent and 0.015g of polyimide (II) precursors were ****(ed), 50g of N-methyl-2-pyrrolidones was added, and the uniform solution was prepared. This solution was uniformly applied on the glass plate, and was heated at about 120 degrees C on the hot plate for 1 hour. It heated in the 250-degree C thermostat after checking that the solvent has removed mostly for 5 hours, and the imide-ized reaction was performed. Then, it heated at 350 degrees C succeedingly for 1 hour, and the film which consists of a polyimide system resin constituent was produced. The physical properties of the obtained film are shown in Table 2.

[0072]

[Effect of the Invention] By this invention, it excels in thermal resistance, intensity, toughness, and an elastic modulus, and the polyimide system resin constituent which has low coefficient of linear expansion can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106911

(P2001-106911A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-285600

(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999. 10. 6)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 山下 幸彦

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(74) 代理人 100089244

弁理士 遠山 勉 (外2名)

Fターム (参考) 4F071 AA60 AA60X AF14 AF20

AF45 AF62 BA02 BB02 BC01

4J002 CM04W CM04X

(54) 【発明の名称】 ポリイミド系樹脂組成物及びそれを用いた成形体

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、強度、靱性、弾性率に優れ、低線膨張係数を有するポリイミド系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリイミド系樹脂 (I) と (II) との組み合わせ又はポリイミド系樹脂 (III) と (IV) の組み合わせからなるポリイミド系樹脂組成物とする。

(I) 分子末端に、特定の置換されていても良いアミン又は少なくとも1つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド。

(II) 分子骨格中に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するポリイミド系樹脂。

(III) 分子末端に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するポリイミド系樹脂。

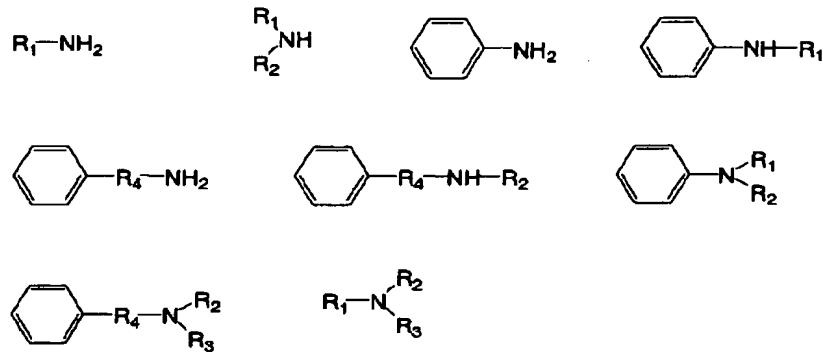
(IV) 分子骨格中に、特定の置換されていても良いアミン又は少なくとも1つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記ポリイミド系樹脂（I）と（II）との組み合わせ又はポリイミド系樹脂（III）と（IV）の組み合わせからなるポリイミド系樹脂組成物。

（I）分子末端に、化1に示される構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は化2に示される構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド系樹脂。

（II）分子骨格中に少なくとも1つ以上のカルボキシル＊
（構造式A群）



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ脂肪族系炭化水素基を示す。〕

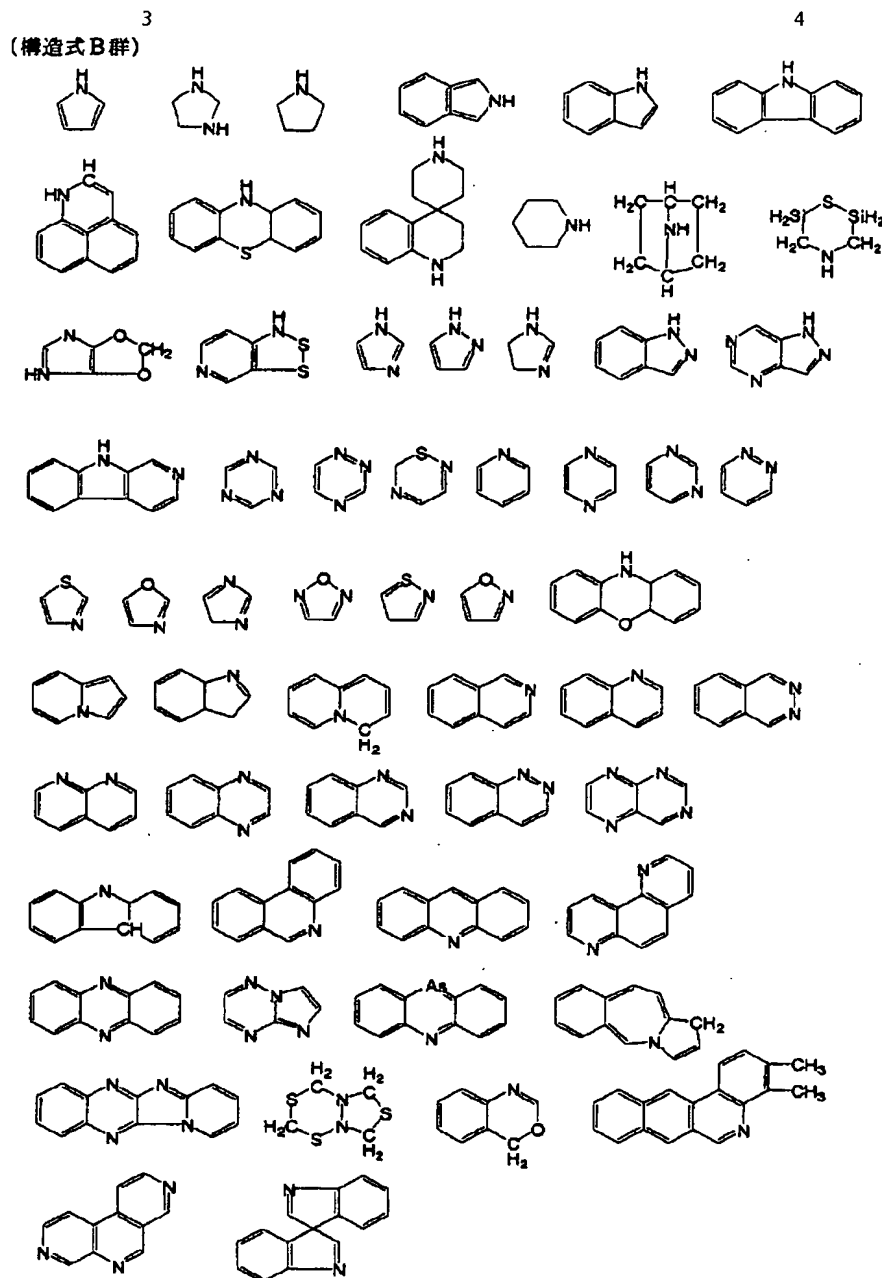
＊基を有するポリイミド系樹脂。

（III）分子末端に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するポリイミド系樹脂。

（IV）分子骨格中に、前記構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は前記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド系樹脂。

【化1】

【化2】



【請求項2】 前記ポリイミド系樹脂 (I) と (II) の組み合わせからなる請求項1記載のポリイミド系樹脂組成物。

【請求項3】 前記ポリイミド系樹脂 (III) と (IV) の組み合わせからなる請求項1記載のポリイミド系樹脂組成物。

【請求項4】 ポリイミド系樹脂組成物中の前記構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は前記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格と、カルボキシル基のモル量に換算した比率が、1:0.1~1:10.0であることを特

徴とする、請求項1~3何れか1項に記載のポリイミド系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリイミド系樹脂 (II) がジアミノ安息香酸と無水ピロメリット酸からなるポリイミド系樹脂であることを特徴とする、請求項1、2又は4記載のポリイミド系樹脂組成物。

【請求項6】 ポリイミド系樹脂 (IV) がジアミノピリジンと無水ピロメリット酸からなるポリイミド系樹脂であることを特徴とする、請求項1、3又は4記載のポリイミド系樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6の何れか1項に記載のポリ

イミド系樹脂組成物からなる成形体。

【請求項8】 成形体がフィルムである請求項7記載の成形体。

【請求項9】 成形体がシートである請求項7記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

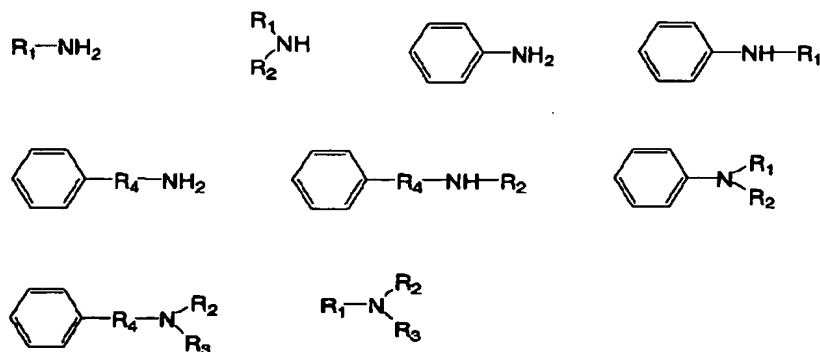
【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド系樹脂組成物及びそれを用いた成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド系樹脂は、極めて高い耐熱性と強靱なフィルム性能を有しており、工業的に極めて有用な材料である。ポリイミドをフィルム状に加工する方法は、ポリアミド酸溶液を塗工した後、高温で加熱することによりイミド環を形成することが一般的である。

【0003】従って、溶媒に対する溶解性と高耐熱性の両立できるポリイミドの材料が求められており、これを解決する方法として、用いる芳香族ジアミンの芳香核にアルキル等の置換基を導入した柔軟性のある単量体を共重合することにより、有機溶媒への溶解性を向上させる方法が知られている。しかし、この方法では柔軟成分が存在するため、ガラス転移温度が低下してしまう問題点があり、ポリイミド系樹脂の特徴が失われてしまう。更に、この方法ではモノマーが高価であるために製品価格が高くなる問題がある。耐熱性については、剛直な成分を共重合することによって、ガラス転移温度を大幅に向上することができるが、フィルム形成能が失われてしまい、折り曲げることができない、強度が低下する等の問題点が生じ、両者を両立することは非常に困難である。また、特に半導体関連材料として用いる場合は、シリコン、銅等の金属と比較して線膨張係数が大きい。低線膨張係数化する方法としては、剛直成分を共重合することが一般に行われているが、上記の理由により、フィ*

(構造式A群)



【0011】【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ脂肪族炭化水素基を示す。】

*ルム形成能が失われてしまい、脆弱になってしまう問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、強度、靱性、弾性率に優れ、低線膨張係数を有するポリイミド系樹脂組成物及びこの樹脂組成物からなる成形体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリイミドブレンド系に水素結合を導入することにより、それら的高次構造や物性制御が可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、以下の通りである。

(1) 下記ポリイミド系樹脂(I)と(II)との組み合わせ又はポリイミド系樹脂(III)と(IV)の組み合わせからなるポリイミド系樹脂組成物。

【0007】(I) 分子末端に、化3に示される構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は化4に示される構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド系樹脂。

【0008】(II) 分子骨格中に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するポリイミド系樹脂。

(III) 分子末端に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するポリイミド系樹脂。

【0009】(IV) 分子骨格中に、上記構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するポリイミド系樹脂。

【0010】

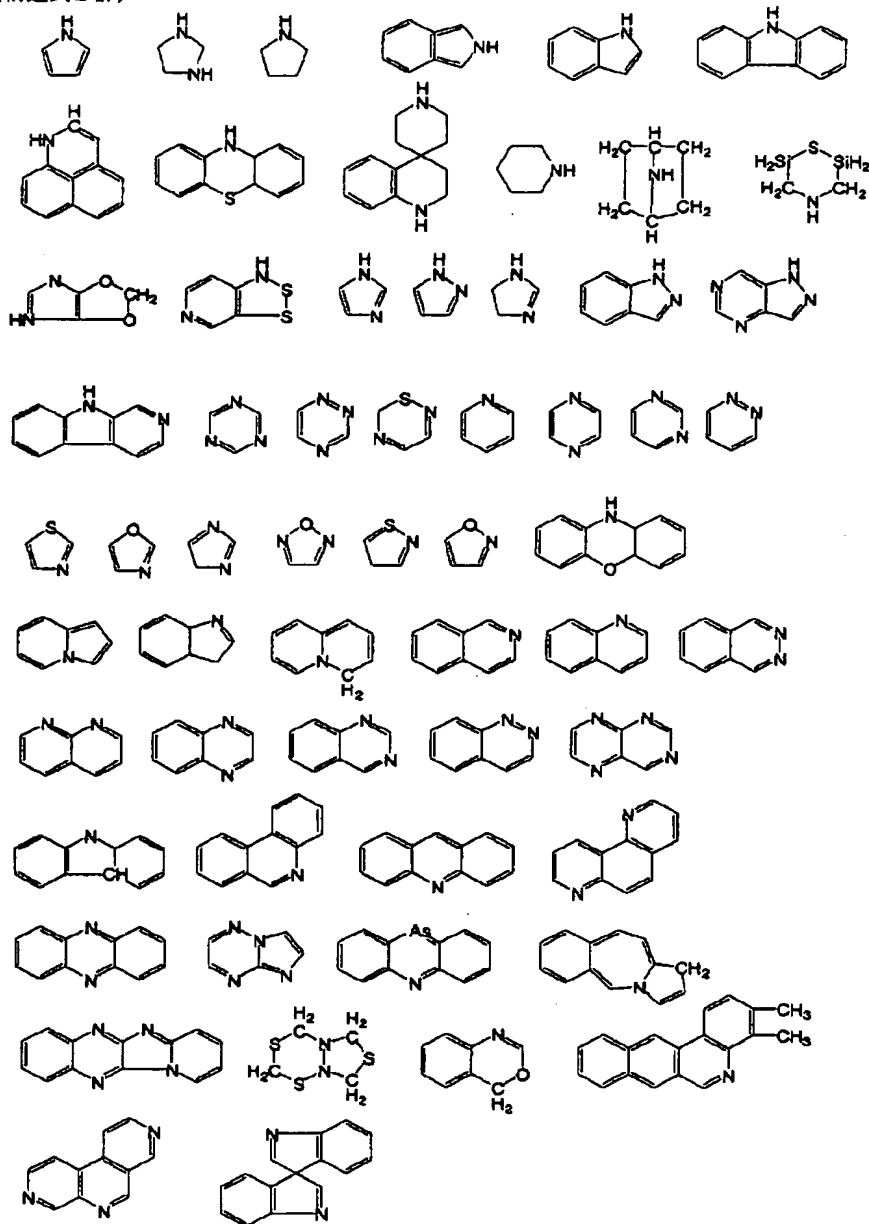
【化3】

【0012】

【化4】

7
(構造式B群)

8



【0013】(2) 上記ポリイミド系樹脂(I)と(I)の組み合わせからなる(1)記載のポリイミド系樹脂組成物。

(3) 上記ポリイミド系樹脂(III)と(IV)の組み合わせからなる(1)記載のポリイミド系樹脂組成物。

(4) ポリイミド系樹脂組成物中の上記構造式A群から選ばれる置換されていても良いアミン又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格と、カルボキシル基のモル量に換算した比率が、1:0.1~1:10.0であることを特徴とする、(1)~(3)の何れか1つに記載のポリイミド系

樹脂組成物。

(5) ポリイミド系樹脂(II)がジアミノ安息香酸と無水ピロメリット酸からなるポリイミド系樹脂であることを特徴とする、(1)、(2)又は(4)記載のポリイミド系樹脂組成物。

(6) ポリイミド系樹脂(IV)がジアミノピリジンと無水ピロメリット酸からなるポリイミド系樹脂であることを特徴とする、(1)、(3)又は(4)記載のポリイミド系樹脂組成物。

(7) (1)~(6)の何れか1つに記載のポリイミド系樹脂組成物からなる成形体。

(8) 成形体がフィルムである(7)記載の成形体。

(9) 成形体がシートである(7)記載の成形体。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をより詳細に説明する。

<1>本発明のポリイミド系樹脂組成物で用いられるポリイミド系樹脂

(i) ポリイミド系樹脂(I)

本発明において、ポリイミド系樹脂(I)は、分子末端に、プロトン受容性官能基となりうる、上記構造式A群から選ばれる置換されていて良いアミン(以下、「置換アミン」ともいう。)又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有しているものである。

【0015】ポリイミド系樹脂(I)は、ポリイミド系樹脂の製造に通常用いられる酸成分とジアミン成分を公知の方法で所定量反応させポリイミドとした後、上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有する酸成分、又は上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有するアミン成分で、通常の縮重合と同様に処理することにより得ることができる。または、ポリイミド系樹脂の製造に通常用いられる酸成分とジアミン成分を公知の方法で所定量反応させポリイミド酸としたものに、上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有する酸成分、又は上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有するアミン成分で処理し、それからイミド化反応を行ってポリイミド系樹脂(I)としても良い。

【0016】酸成分として、通常ポリイミド系樹脂の製造に用いられているものであれば良く、例えば、ピロメリット酸無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。また、これらは単独で用いることもでき、2種以上を併用することもできる。ジアミン成分としては、通常ポリイミド系樹脂の製造に用いられているものであれば良く、例えば、o-ジアミノベンゼン、m-ジアミノベンゼン、p-ジアミノベンゼン、メチル-p-ジアミノベンゼン、2-メチル-m-ジアミノベンゼン、4-メチル-m-ジアミノベンゼン、メチル-p-ジアミノベンゼン、2,3,5,6-テトラメチル-p-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノトリフェニル、1,5-ジアミノナフタレン、ジアミノフルオレン、3-メチル-4,4'-ジメチルジフェニルメタン、2,2-ビス(4,4'-ビスアミノフェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4,4'-ビスアミノフェノキ

シフェニル)フルオロプロパン、4,4'-アミノフェノキシビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-アミノフェノキシビフェニル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、エチレンジアミン、プロパレンジアミン等のアルキルジアミン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。また、これらは単独で用いることもでき、2種以上を併用することもできる。

【0017】置換されていて良いアミンは、特に制限されないが、構造式A群から選ばれるアミンが挙げられ、置換基としては、R₁、R₂、R₃、R₄やフェニル基が挙げられる。式中のR₁、R₂、R₃は、同一であっても異なっても良い1価の脂肪族系炭化水素基であり、C1~C8のアルキル基、C2~C8のアルケニル基、C2~C8のアルキニル基が挙げられ、これらは、フェニル基、ベンジル基、アルキルエーテル基等の置換基を有していても良い。R₄はC1~C8のアルキレン基、C2~C8のアルケニレン基等の2価の脂肪族系炭化水素基が挙げられる。

【0018】このような置換アミンとして具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族系アミン、フェニルアミン、ベンジルアミン等の芳香族系アミン、(アミノフェニル)エタン、(アミノフェニル)エチレン、(アミノフェニル)エチン、(アミノベンジル)エタン、(アミノベンジル)エチレン、(アミノベンジル)エチン等の脂肪族置換芳香族系アミン、(フェニルエチル)アミン、(フェノキシエチル)アミン、(ベンジリエチル)アミン等の芳香族置換脂肪族系アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂肪族の2級アミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等の芳香族の2級アミン、メチルフェニルアミン、エチルフェニルアミン、プロピルフェニルアミン、ブチルフェニルアミン等を、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジメチルエチルアミン等の脂肪族アミン、ジメチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、ジプロピルフェニルアミン、ジブチルフェニルアミン等の芳香族置換脂肪族系アミン等が挙げられる。

【0019】また、上記ヘテロ環を有する基本骨格は、少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格であれば、特に制限されないが、構造式B群から選ばれる基本骨格を有する原子団が挙げられる。具体的には、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、イソドリジ

ン、3H-インドール、1H-インダゾール、プリン、4H-キノリジン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、4aH-カルバゾール、β-カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェナルサジン、フラザン、ベンズ[h]イソキノリン、7H-ピラジノ[2,3-c]カルバゾール、5H-ピリド[2,3-d]O-オキサジン、1H-ピラゾロ[4,3-d]オキサゾール、4H-イミダゾロ[4,5-d]イミダゾール、セレナゾロ[5,4-f]ベンゾチアゾール、ピラジノ[2,3-d]ピリダジン、イミダゾロ[2,1-b]チアゾール、フロ[3,4-c]シンノリン、4H-ピリド[2,3-c]カルバゾール、4H[1,3]オキサチオロ[5,4-b]ピロール、イミダゾロ[1,2-b][1,2,4]トリアジン、ピリド[1',2':1,2]イミダゾロ[4,5-b]キノキサリン、4H-1,3ジオキソロ[4,5-d]イミダゾール等が挙げられる。

【0020】上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有する酸成分には、例えば、上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる基本骨格の構造の一部に酸無水物基を有する化合物を用いることができるが、これらは、市販されているものを使用するか、又は上記構造式A群から選ばれる適当な置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる適当なヘテロ環を有する化合物を通常知られている方法、例えば、これらに紫外光または鉄等の触媒を用いて臭素化合物を合成する。これにシアン化ナトリウムを加え、臭素をシアノ基に変換した後、硫酸等の酸触媒下に加水分解することによってカルボキシル基に変換し、さらにこれを無水酢酸等の脱水剤にて閉環することにより得ることができる。

【0021】これらの単独又は2種以上を併用することもでき、また1つの酸成分に上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる2個以上の基本骨格を有しているものを使用することもできるが、これらに制限されるものではない。

【0022】上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有するアミン成分としては、例えば、上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる構造の一部にアミノ基を有する化合物を用いることができるが、これらは、市販されているものを使用するか、又は上記構造式A群から選ばれる適当な置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる適当なヘテロ環を有する化合物を通常知られている方法、例えば、これに紫外光または鉄等の触媒を用いて臭素化合物を合成する。これにアンモニアを加え、臭素化アンモニウム化合物を合成した後、水酸化ナトリウム等のアルカリで臭化水素を脱離させることにより得ることができる。

【0023】これらの単独又は2種以上を併用することもでき、また1つのアミン成分に上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる2個以上の基本骨格を有して

いるものを使用することもできるが、これらに制限されるものではない。

【0024】通常の方法で得られるポリアミド酸に、上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有する上記アミン成分もしくは酸成分で処理することによりポリイミド

(I) 前駆体とするか、又はポリアミド酸をイミド化反応したポリイミドに、上記アミン成分もしくは酸成分で処理することによりポリイミド系樹脂(I)とするが、ポリアミド酸又はポリイミドの末端がカルボキシル基である場合、ヘテロ環骨格を有する上記アミン成分で処理し、分子末端がアミノ基である場合、ヘテロ環骨格を有する上記酸成分で処理するれば良い。

【0025】分子末端に構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を導入するために用いられるアミン成分又は酸成分の使用量としては、ポリイミド前駆体またはポリイミドに対し、5～50モル%が好ましい。

(ii) ポリイミド系樹脂(III)

20 本発明において、ポリイミド系樹脂(III)は、分子末端に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有しているものである。ポリイミド系樹脂の製造に通常用いられる酸成分とジアミン成分を公知の方法で所定量反応させポリアミド酸とした後、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するアミン成分又はカルボキシル基を有する酸成分で、通常の縮重合と同様に処理してからイミド化を行うか又はポリアミド酸をイミド化してポリイミドとした後、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するアミン成分又はカルボキシル基を有する酸成分で、通常の縮重合と同様に処理することにより得ることができる。

【0026】酸成分とアミン成分は、通常ポリイミド系樹脂の製造に用いられているものであれば良く、それぞれ上記(i)で例示したものが使用できる。カルボキシル基を有するアミン成分としては、例えば、トリメリット酸無水物、イソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライド等を用いることができるが、これに制限されるものではない。

【0027】カルボキシル基を有するアミン成分には、例えば、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、アラニン、グリシン等のアミノ酸等を用いることができ、これら単独又は2種以上を併用することができるが、これらに制限されるものではない。

【0028】通常の方法で得られるポリアミド酸に、カルボキシル基を有する上記アミン成分もしくはカルボキシル基を有する上記酸成分で処理することによりポリイミド(III)前駆体とするか、又はポリアミド酸をイミド化反応したポリイミドに、上記カルボキシル基を有するアミン成分もしくは酸成分で処理することによりポリイミド系樹脂(III)とするが、ポリアミド酸又はポリイミドの末端がカルボキシル基で有る場合、カルボキシ

ル基を有する上記アミン成分で処理し、分子末端がアミノ基で有る場合、カルボキシル基を有する上記酸成分で処理すれば良い。

【0029】分子末端にカルボキシル基を導入するためには、用いられるアミン成分又は酸成分の使用量としては、ポリイミド前駆体又はポリイミドに対して、0.05～20モル%が好ましい。

(iii) ポリイミド系樹脂 (II)

本発明において、ポリイミド系樹脂 (II) は、分子骨格中に少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有しているものである。

【0030】分子骨格中にカルボキシル基を有するものは、主にポリイミドの主鎖にカルボキシル基が直接または置換基を介して結合している構造のことである。ポリイミド系樹脂 (II) は、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する酸成分と通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられるジアミン成分を反応させるか又は少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有するジアミン成分と通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられる酸成分を反応させることによって得ることができる。また、酸成分とジアミン成分の両方が1つ以上のカルボキシル基を有する成分であっても良い。

【0031】重縮合反応方法としては、通常用いられる方法であれば良く、特に制限はない。少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する酸成分としては、例えば、トリメリット酸無水物が挙げられるが、これに制限されるものではない。

【0032】少なくともカルボキシル基を有するジアミン成分としては、例えば、3,4-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸等を用いることができ、これら単独又は2種以上を併用することができるが、これらに制限されるものではない。

【0033】通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられる酸成分及びジアミン成分は、それぞれ上記 (i) に例示したものが使用できる。

(iv) ポリイミド系樹脂 (IV)

本発明において、ポリイミド系樹脂 (IV) は、分子骨格中に、プロトン受容性官能基となりうる、上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも1つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を1個以上有しているものである。

【0034】分子骨格中に上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも1つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有するとは、主にポリイミドの主鎖に、直接または置換基を介して、上記置換アミン又は上記ヘテロ環骨格が結合している構造のことである。

【0035】ポリイミド系樹脂 (IV) は、上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環

骨格を有している酸成分と、通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられるジアミン成分とを反応させるか、又は上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有しているジアミン成分と、通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられる酸成分とを反応させることによって製造することができる。また、酸成分とジアミン成分の両方が、上記構造式A群から選ばれる置換アミンもしくは上記構造式B群から選ばれる少なくとも1つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有する化合物であっても良い。

【0036】重縮合反応方法としては、通常用いられる方法であれば良く、特に制限はない。上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる少なくとも一つ以上のN原子を有するヘテロ環骨格を有している酸成分としては、例えば、上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる基本骨格の構造の一部に酸無水物基を有する化合物を用いることができるが、これらは、市販されているものを使用するか、又は上記構造式A群から選ばれる適当な置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環を有する化合物を通常知られている方法、例えば、これらに紫外光または鉄等の触媒を用いて臭素化合物を合成する。これにシアン化ナトリウムを加え、臭素をシアノ基に変換した後、硫酸等の酸触媒下に加水分解することによってカルボキシル基に変換し、さらにこれを無水酢酸等の脱水剤にて閉環することにより得ることができる。

【0037】これらの単独又は2種以上を併用することもでき、又は1つの酸成分中に上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格の基本骨格を2個以上有する酸成分を使用しても良いが、これらに制限されるものではない。

【0038】上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格を有するジアミン成分としては、例えば、上記構造式A群又は上記構造式B群から選ばれる基本骨格の構造の一部にジアミノ基を有する化合物を用いることができるが、これらは、市販されているものを使用するか、又は上記構造式A群から選ばれる適当な置換アミン又は上記構造式B群から選ばれる適当なヘテロ環を有する化合物を通常知られている方法、例えば、これに紫外光または鉄等の触媒を用いて臭素化合物を合成する。これにアンモニアを加え、臭素化アンモニウム化合物を合成した後、水酸化ナトリウム等のアルカリで臭化水素を脱離させることにより得ることができる。

【0039】これらの単独又は2種以上を併用することもでき、又は1つのジアミン中に上記構造式A群から選ばれる置換アミン又は上記構造式B群から選ばれるヘテロ環骨格の基本骨格を2個以上有するジアミン成分を使用しても良いが、これらに制限されるものではない。

【0040】通常のポリイミド系樹脂の製造に用いられる酸成分及びジアミン成分は、それぞれ上記(i)に例示したものが使用できる。

<2>本発明のポリイミド系樹脂組成物

本発明のポリイミド系樹脂組成物は、上記のポリイミド系樹脂(I)と(II)との組み合わせ又は上記のポリイミド系樹脂(III)と(IV)の組み合わせからなるものである。

【0041】本発明におけるポリイミド系樹脂(I)は、上記(i)記載のポリイミド系樹脂(I)から選ばれた1種又は2種以上の混合物を用いることができる。ポリイミド系樹脂(II)、(III)、(IV)についても同様にそれぞれ上記(iii)、(ii)、(iv)記載のものから選ばれた1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0042】本発明のポリイミド系樹脂組成物中の上記置換アミン又はヘテロ環骨格とカルボキシル基のモル比率は、1:0.1~1:10.0であることが好ましく、更に、1:0.5~1:3.0であることがより好ましい。最も好ましくは、1:0.5~1:2.0である。

【0043】上記ヘテロ環骨格とカルボキシル基の量関係はいずれが多くなってもかまわないが、その比率が0.1未満であるか10.0を越えると上記の効果が失われる傾向がある。

【0044】また、本発明のポリイミド系樹脂組成物に用いられる上記ポリイミド系樹脂(II)は、好ましくは、ジアミン成分として、3,4-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸を用い、酸成分として、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物を用いるポリイミド等が挙げられるが、最も好ましくは、ジアミン成分として、カルボキシル基を有するジアミンであるジアミノ安息香酸と、酸成分として無水ピロメリット酸を用いるポリイミドである。

【0045】また、上記ポリイミド系樹脂(IV)は、好ましくは、ジアミン成分としてジアミノピリジン、ジアミノピリミジンを用い、酸成分として無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸を用いるポリイミド等が挙げられるが、最も好ましくは、ジアミン成分として、ヘテロ環骨格を有するジアミンであるジアミノピリジンと、酸成分として無水ピロメリット酸を用いるポリイミドである。

【0046】これは、ポリイミド系樹脂(II)又は(IV)の構造は、できる限り剛直であることが好ましいためである。

<3>本発明のポリイミド系樹脂組成物の製造方法

本発明のポリイミド系樹脂組成物は、上記ポリイミド系樹脂(I)及び(II)を混合するか、又は上記ポリイミド系樹脂(III)及び(IV)を混合することによって製

造することができるが、混合方法には特に制限はなく、下記に示す溶媒中に各々の樹脂を所定量混合し、溶解することによって達成することができる。

【0047】なお、本発明のポリイミド系樹脂組成物は、上記のポリイミド系樹脂を混合する際、上記ポリイミド系樹脂を混合しても良いし、上記ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸の状態と混合した後にイミド化反応しても良い。

【0048】混合に用いる溶媒量は、上記2種のポリイミド成分が均一に溶解すれば、特に制限はないが、溶媒に対する上記2種のポリイミド量が、2~80重量%が好ましい。

【0049】上記溶液をガラスプレート等上に流延し、溶媒をホットプレート又は恒温槽等を用いて加熱除去することにより得ることが出来る。溶媒除去のための加熱温度と加熱時間としては、用いる溶媒によっても異なるが、加熱温度は、50~250℃であり、加熱時間としては、2~24時間が挙げられる。

【0050】また、上記ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸の状態と混合した後にイミド化反応する場合は、溶媒除去後に、ホットプレート又は恒温槽等を用いて、150~350℃で1~12時間加熱してイミド化を行うことにより実施できる。

【0051】本発明において、樹脂の製造時に使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド等を挙げることができるが、これらに制限されるものではなく、これらの単独又は2種以上を併用してもよい。

【0052】また、本発明におけるポリイミド系樹脂組成物には、熱硬化性樹脂、充填材等を発明の目的を損なわない程度に添加することができる。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。充填材としては、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素樹脂、炭素繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウムウイスカー、芳香族ポリアラミド繊維、アルミナ繊維、硼酸アルミニウムウイスカー、カーボンウイスカー、金属繊維、セラミック繊維、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、クレイ、マイカ、シリカ、硫酸バリウム、メタケイ酸カルシウム、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉、ポリベンゾイミダゾール樹脂、シリコ

ーン樹脂、ガラスビーズ、タルク、ケイ藻土、アルミナ、シラスバルーン、水和アルミナ、各種金属酸化物、着色剤、離型剤、各種安定剤、各種可塑剤等を挙げることができる。

<4>本発明のポリイミド系樹脂組成物からなる成形体本発明の成形体は、上記ポリイミド系樹脂組成物からなる。成形体として、具体的には、フィルム、シート等が挙げられる。本発明において、フィルムとは厚さ0.1mm未満のシート状成形体をいい、シートとは厚さ0.1~2mm程度のシート状成形体をいう。

【0053】本発明のポリイミド系樹脂組成物は、耐熱性、強度、靱性、弾性率に優れていることから、低線膨張係数を満足できる半導体関連材料、又は、塗料、感光性樹脂、接着剤、医用材料、固体燃料バインダー、2時間電池固体電解質バインダー等への適用が可能である。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて、更に具体的に説明する。なお、実施例は、本発明の具体的な態様を例示するものであり、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0055】なお、実施例にて用いた評価法は以下の通りである。

1) 分子量測定

溶離液にNMP (0.05M LiBr含有)を用いたGPC測定で評価した。カラムは、日立化成工業(株)製GL-S300M-5を直列に2本つないで用い、JASCO製UV/VIS検出器875-Wを用いて検出した。計算機には日立製作所製D-2520 GPC Integraterを用い、ポリスチレン換算で分子量を評価した。

2) ガラス転移温度(T_g)

岩本製作所製動的粘弾性スペクトロメーター、VES-F型を用いた。試料にはNMP溶液からのキャスト法で得られた厚さ50μm~100μmのフィルムを用い、幅4mm、長さ20mmの試験片を切り出して測定に用いた。測定は、30℃~300℃にかけて、昇温速度3℃/min、チャック間距離10mm、周波数10Hz、変位2μmにて行い、tanδがピークトップを示した温度をT_gとした。

3) 引張り特性

島津製作所製AGS-1000Gオートグラフを用いて測定した。作成したポリイミドフィルムを幅10mmの短冊状に切り、この試験片を用いて初期チャック間距離20mm、引張り速度1.0mm/minで25℃にて引張り試験を行い、引張り強度、引張り弾性率を算出した。

4) 線膨張係数

SEIKO電子製 SSC/5200を用いて測定した。加熱速度は5℃/minで行った。測定温度は100~200℃の範囲で測定した。

【0056】

【実施例1】<1>ポリイミド(I)前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入官、攪拌翼を取り付け、これに4,4'-ビスアミノフェニノキシビフェニル11.05g(30.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン300gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴して0~-5℃まで冷却後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物9.29g(31.57mmol)を固体のまま一気に添加し、氷浴下撹拌した。30分後、60℃まで加熱し、同温度を維持したまま2時間撹拌した。その後、4-アミノピリジン0.15g(1.6mmol)をN-メチル-2-ピロリドン20gに溶解した溶液を添加した。均一に溶解したことを確認後、60℃にて2時間撹拌した後、室温まで冷却した。

【0057】この溶液を、3000gの蒸留水中に徐々に添加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水3000gを加え撹拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返した後、1000gのメタノールで室温にて2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド(I)前駆体を合成した。

20 <2>ポリイミド(II)前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入官、攪拌翼を取り付け、これに3,5-ジアミノ安息香酸5.33g(35.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン200gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴して0~-5℃まで冷却後、ピロメット酸無水物7.25g(33.25mmol)を固体のまま一気に添加し、氷浴下にて撹拌した。30分後、60℃まで加熱し同温度を維持したまま2時間撹拌した。その後、無水フタル酸0.26g(1.75mmol)を固体のまま添加した。均一に溶解したことを確認後、60℃にて2時間撹拌した後、室温まで冷却した。この溶液を、2000gの蒸留水中に徐々に添加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水2000gを加え撹拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返した後、500gの蒸留水で80℃にて撹拌しながら、2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド(II)前駆体を合成した。

<3>ポリイミド系樹脂組成物の作製

ポリイミド(I)前駆体3.0g及びポリイミド(II)前駆体0.015gを秤取し、N-メチル-2-ピロリドン50gを加えて、均一溶液を調製した。この溶液をガラス板上に均一に塗布し、ホットプレート上で約120℃にて1時間加熱した。溶媒がほぼ除去できたことを確認後、250℃の高温槽中にて5時間加熱し、イミド化反応を行った。その後、引き続き350℃にて1時間加熱し、目的のポリイミド系樹脂組成物からなるフィルムを作製した。

【0058】得られたフィルムの物性を表1に示す。

【0059】

【表1】

実施例 1

実施例 2

		ポリイミド(I)	ポリイミド(II)	ポリイミド(III)	ポリイミド(IV)
	単位	前駆体	前駆体	前駆体	前駆体
混合量	重量%	99.5	0.5	99.5	0.5
分子量	g/mol	92000	12000	92000	13000
ヘテロ環/カルボニル基比率	—	1.0		1.0	
ガラス転移温度	℃	315		312	
引張り強度	MPa	142		144	
引張り弾性率	MPa	2510		2530	
線膨張係数	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	2.78		2.88	

【0060】

【実施例2】＜1＞ポリイミド(III)前駆体の合成
500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入
官、攪拌翼を取り付け、これに4,4'-ビスアミノフェニ
ノキシビフェニル11.05g(30.0mmol)、N-メチル-2-ピロ
リドン300gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴し
て0～-5℃まで冷却後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカ
ルボン酸無水物8.38g(28.5mmol)を固体のまま一気に添
加し、氷浴下攪拌した。30分後、60℃まで加熱し、同温
度を維持したまま2時間攪拌した。その後、トリメリッ
ト酸無水物 0.19g(1.0mmol)をN-メチル-2-ピロリドン20
gに溶解した溶液を添加した。均一に溶解したことを確
認後、60℃にて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

【0061】この溶液を、3000gの蒸留水中に徐々に添
加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水3000g
を加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返し
た後、1000gのメタノールで室温にて2回洗浄した後、固
体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド(II
I)前駆体を合成した。

＜2＞ポリイミド(IV)前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入
官、攪拌翼を取り付け、これに3,6-ジアミノピリジン3.
82g(35.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン200gを加えて均
一に溶解した。フラスコを氷浴して0～-5℃まで冷却
後、ピロメット酸無水物7.25g(33.25mmol)を固体のまま
一気に添加し、氷浴下にて攪拌した。30分後、60℃まで
加熱し同温度を維持したまま2時間攪拌した。その後、
無水フタル酸0.26g(1.75mmol)を固体のまま添加した。
均一に溶解したことを確認後、60℃にて2時間攪拌した
後、室温まで冷却した。

【0062】この溶液を、2000gの蒸留水中に徐々に添
加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水2000g
を加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返し
た後、500gの蒸留水で80℃にて攪拌しながら、2回洗浄
した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイ
ミド(IV)前駆体を合成した。

＜3＞ポリイミド系樹脂組成物の作製

ポリイミド(III)前駆体3.0g及びポリイミド(IV)前
駆体0.015gを秤取し、N-メチル-2-ピロリドン50gを加え
て、均一溶液を調製した。この溶液をガラス板上に均一
に塗布し、ホットプレート上で約120℃にて1時間加熱し
た。溶媒がほぼ除去できたことを確認後、250℃の高温
槽中に5時間加熱し、イミド化反応を行った。その
後、引き続き350℃にて1時間加熱し、目的のポリイ
ミド系樹脂組成物からなるフィルムを作製した。

【0063】得られたフィルムの物性を表1に示す。

【0064】

【比較例1】＜1＞ポリイミド(I)前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入
官、攪拌翼を取り付け、これに4,4'-ビスアミノフェニ
ノキシビフェニル11.05g(30.0mmol)、N-メチル-2-ピロ
リドン300gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴し
て0～-5℃まで冷却後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカ
ルボン酸無水物9.29g(31.57mmol)を固体のまま一気に添
加し、氷浴下攪拌した。30分後、60℃まで加熱し、同温
度を維持したまま2時間攪拌した。その後、4-アミノピ
リジン0.15g(1.6mmol)をN-メチル-2-ピロリドン20gに溶
解した溶液を添加した。均一に溶解したことを確認後、
60℃にて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

50 【0065】この溶液を、3000gの蒸留水中に徐々に添

加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水3000gを加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返した後、1000gのメタノールで室温にて2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド(I)前駆体を合成した。

<2>ポリイミド前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入官、攪拌翼を取り付け、これに3,5-ジアミノベンゼン3.78g(35.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン200gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴して0~-5°Cまで冷却後、ピロメット酸無水物7.25g(33.25mmol)を固体のまま一気に添加し、氷浴下にて攪拌した。30分後、60°Cまで加熱し同温度を維持したまま2時間攪拌した。その後、無水フタル酸0.26g(1.75mmol)を固体のまま添加した。均一に溶解したことを確認後、60°Cにて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

【0066】この溶液を、2000gの蒸留水中に徐々に添 *

*加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水2000gを加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返した後、500gの蒸留水で80°Cにて攪拌しながら、2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド前駆体を合成した。

<3>ポリイミド系樹脂組成物の作製

ポリイミド(I)前駆体3.0g及びポリイミド前駆体0.015gを秤取し、N-メチル-2-ピロリドン50gを加えて、均一溶液を調製した。この溶液をガラス板上に均一に塗布し、ホットプレート上で約120°Cにて1時間加熱した。溶媒がほぼ除去できたことを確認後、250°Cの高温槽中にて5時間加熱し、イミド化反応を行った。その後、引き続き350°Cにて1時間加熱し、ポリイミド系樹脂組成物からなるフィルムを作製した。

【0067】得られたフィルムの物性を表2に示す。

【0068】

【表2】

比較例1		比較例2	
		ポリイミド(I) 前駆体	ポリイミド(II) 前駆体
混合量	重量%	99.5	0.5
分子量	g/mol	92000	12000
π-π共役/加算*	—	∞	0
π-π共役比率			
ガラス転移温度	°C	286	285
引張り強度	MPa	111	110
引張り弾性率	MPa	1850	1870
線膨張係数	×10 ⁻⁴ /°C	5.12	5.05

【0069】

【比較例2】<1>ポリイミド前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入官、攪拌翼を取り付け、これに4,4'-ビスアミノフェニルキシビフェニル11.05g(30.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン300gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴して0~-5°Cまで冷却後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物9.29g(31.57mmol)を固体のまま一気に添加し、氷浴下攪拌した。30分後、60°Cまで加熱し、同温度を維持したまま2時間攪拌した。その後、アニリン0.13g(1.6mmol)をN-メチル-2-ピロリドン20gに溶解した溶液を添加した。均一に溶解したことを確認後、60°Cにて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

【0070】この溶液を、3000gの蒸留水中に徐々に添加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水3000gを加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返

した後、1000gのメタノールで室温にて2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド(I)前駆体を合成した。

<2>ポリイミド(II)前駆体の合成

500mlセパラブル三口フラスコにジムロート、窒素導入官、攪拌翼を取り付け、これに3,5-ジアミノ安息香酸5.33g(35.0mmol)、N-メチル-2-ピロリドン200gを加えて均一に溶解した。フラスコを氷浴して0~-5°Cまで冷却後、ピロメット酸無水物7.25g(33.25mmol)を固体のまま一気に添加し、氷浴下にて攪拌した。30分後、60°Cまで加熱し同温度を維持したまま2時間攪拌した。その後、無水フタル酸0.26g(1.75mmol)を固体のまま添加した。均一に溶解したことを確認後、60°Cにて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

【0071】この溶液を、2000gの蒸留水中に徐々に添加し、固体を析出させ、濾別した。新たに蒸留水2000g

を加え攪拌しながら洗浄した。この洗浄を2回繰り返した後、500gの蒸留水で80℃にて攪拌しながら、2回洗浄した後、固体を濾別し、減圧下に乾燥して目的のポリイミド（II）前駆体を合成した。

<3>ポリイミド系樹脂組成物の作製

ポリイミド前駆体3.0g及びポリイミド（II）前駆体0.015gを秤取し、N-メチル-2-ピロリドン50gを加えて、均一溶液を調製した。この溶液をガラス板上に均一に塗布し、ホットプレート上で約120℃にて1時間加熱した。溶

媒がほぼ除去できたことを確認後、250℃の高温槽中にて5時間加熱し、イミド化反応を行った。その後、引き続き350℃にて1時間加熱し、ポリイミド系樹脂組成物からなるフィルムを作製した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

【0072】

【発明の効果】本発明により、耐熱性、強度、靱性、弾性率に優れ、低線膨張係数を有するポリイミド系樹脂組成物を提供することができる。